

Bioetanol terdenaturasi untuk gasohol





© BSN 2012

Hak cipta dilindungi undang-undang. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh isi dokumen ini dengan cara dan dalam bentuk apapun serta dilarang mendistribusikan dokumen ini baik secara elektronik maupun tercetak tanpa izin tertulis dari BSN

BSN
Gd. Manggala Wanabakti
Blok IV, Lt. 3,4,7,10.
Telp. +6221-5747043
Fax. +6221-5747045
Email: dokinfo@bsn.go.id
www.bsn.go.id

Diterbitkan di Jakarta

Daftar isi

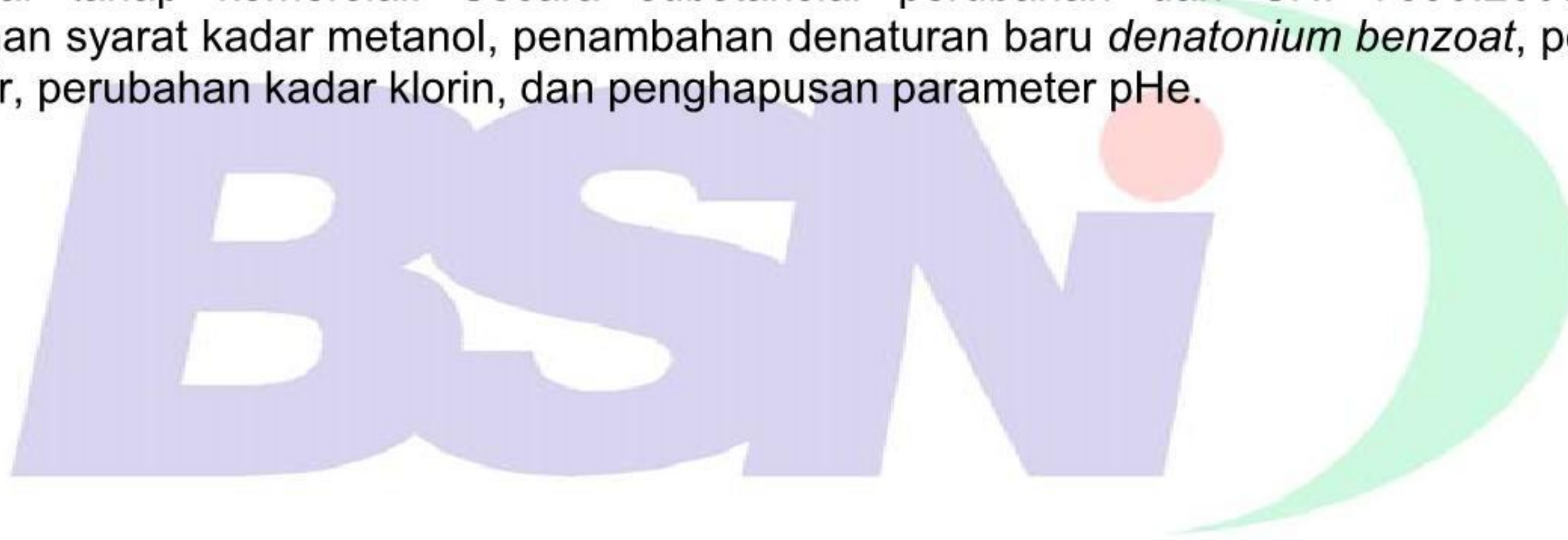
Daftar isi.....	i
Prakata.....	ii
Bioetanol terdenaturasi untuk gasohol.....	1
1 Ruang lingkup.....	1
2 Acuan normatif	1
3 Istilah dan definisi	1
4 Syarat mutu	3
5 Denaturan	4
6 Tampilan visual produk (<i>workmanship</i>)	5
7 Pengambilan contoh.....	5
8 Metode pengujian	5
9 Syarat lulus uji	5
10 Pengemasan	5
11 Metode-metode analisis	6
Bibliografi	25

Prakata

Standar Nasional Indonesia (SNI) ini menetapkan persyaratan mutu dan metode uji bioetanol terdenaturasi untuk gasohol dan hanya berlaku untuk bioetanol yang akan digunakan sebagai bahan bakar motor bensin yaitu sebagai komponen campuran bahan bakar bensin pada kendaraan bermotor atau motor bensin lainnya.

SNI ini disusun oleh Panitia Teknis Perumusan Standar Nasional Indonesia 27-04:Bioenergi melalui proses/prosedur perumusan standar dan terakhir dibahas dalam Forum Konsensus Panitia Teknis Bioenergi di Bali pada tanggal 1 Desember 2011, yang dihadiri oleh anggota panitia teknis dan narasumber terkait. SNI ini juga telah melalui konsensus nasional yaitu jajak pendapat pada tanggal 30 Juli 2012 sampai dengan 29 September 2012.

SNI ini merupakan revisi dari SNI 7390:2008, *Bioetanol terdenaturasi untuk gasohol*, yang disusun dengan memperhatikan masukan dari konsumen, produsen dan penyalur serta standar sejenis yang sudah berlaku di negara-negara lain yang pemakaian bioetanolnya sudah luas dan mencapai tahap komersial. Secara substansial perubahan dari SNI 7390:2008 adalah perubahan syarat kadar metanol, penambahan denaturan baru *denatonium benzoat*, perubahan kadar air, perubahan kadar klorin, dan penghapusan parameter pHe.



Bioetanol terdenaturasi untuk gasohol

1 Ruang lingkup

Standar ini menetapkan persyaratan mutu dan metode uji bioetanol terdenaturasi untuk gasohol dan hanya berlaku untuk bioetanol yang akan digunakan sebagai bahan bakar motor bensin yaitu sebagai komponen campuran bahan bakar bensin pada kendaraan bermotor atau motor bensin lainnya.

2 Acuan normatif

SNI 19-0429-1989, *Petunjuk pengambilan contoh cairan dan semi padat*

ASTM D5501, *Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography*

ASTM D1744, *Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent*

ASTM E203, *Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration*

ASTM D7304, *Standard Test Method for Determination of Denatonium Ion in Engine Coolant by HPLC*

IP 391, *Standard Method of Test for Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation*

ASTMD1688, *Standard Test Methods for Copper in Water*

ASTM D1613, *Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products*

BS 6392-1, *Testing of ethanol for industrial use. Method for detection of alkalinity or determination of acidity to phenolphthalein*

ASTM D 512, *Standard Test Methods for Chloride Ion in Water. Method C – Colorimetric Method*

ASTM D 2622, *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*

BS EN ISO 14596, *Methods of test for petroleum and its products. Determination of sulfur content. Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry*

ASTM D 381, *Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation*

ASTM D 5453, *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*

3 Istilah dan definisi

Untuk tujuan penggunaan dalam dokumen ini, istilah dan definisi berikut ini digunakan.

3.1

alkohol

nama umum dari semua jenis bahan kimia organik dengan rumus $C_nH_{2n+1}OH$ (metanol, etanol, propanol, butanol, dst)

CATATAN Dalam praktek sehari-hari sering digunakan untuk menyebut etanol.

3.2

etanol (C_2H_5OH) (nama kimia sinonim: etil-alkohol)

zat kimia organik berwarna jernih berberat molekul 46,07, mendidih pada $78^\circ C$, berbau khas etanol, berfasa cair pada temperatur kamar, mudah terbakar dan dapat dibuat dari biomassa maupun fraksi minyak bumi

3.3

bioetanol

etanol yang dibuat dari bahan nabati (bergula, berpati, atau berselulosa)

3.4

etanol anhidrat

etanol yang dihasilkan dari proses dehidrasi dengan kadar etanol minimal 99,5%-v, sering disebut *fuel grade ethanol* (FGE)

3.5

gasohol (kependekan dari *gasoline-alcohol*)

campuran (*blending*) antara bensin (*gasoline*) dengan FGE

3.6

gasohol E-X

bahan bakar yang merupakan campuran X%-v FGE dengan (100-X) %-v bensin

CONTOH Gasohol E-10 adalah bahan bakar campuran 10% vol FGE dengan 90% vol bensin.

3.7

bioetanol terdenaturasi

bioetanol yang dicampur dengan denaturan sehingga tidak layak minum dan masuk dalam kategori "etanol yang dirusak"

CATATAN Dalam UU Cukai bioetanol terdenaturasi dibebaskan dari cukai.

3.8

denaturan

bahan kimia yang sengaja dicampurkan ke dalam etanol agar tidak layak minum.

CATATAN Etanol terdenaturasi seharusnya tidak dapat diproses kembali menjadi alkohol layak minum dengan biaya lebih murah daripada cukai, karena itu spesifikasi denaturan untuk berbagai keperluan ditetapkan oleh Pemerintah.

CONTOH Contoh jenis denaturan: bensin, hidrokarbon-hidrokarbon fraksi bensin lain, *denatonium benzoat*.

3.9**denatonium benzoat ($C_{28}H_{34}N_2O_3$)**

zat kimia organik berupa kristal berwarna putih, tidak berbau, berasa pahit sekalipun pada kadar 0,05 mg/l sehingga sering digunakan sebagai denaturan bioetanol

3.10**metanol (CH_3OH)**

zat kimia organik berupa cairan beracun, tidak berwarna, tidak berbau, memiliki berat molekul 32,04, mendidih pada 64,7 °C, mudah menguap dan mudah terbakar

CATATAN Metanol dibuat secara alami dari distilasi destruktif kayu atau secara sintetik. Umumnya metanol digunakan sebagai pelarut, zat anti-beku, bahan bakar, dan denaturan (tapi tidak dianjurkan untuk dicampur dengan gasohol).

3.11**tembaga (Cu)**

logam yang sangat aktif mengkatalisis oksidasi hidrokarbon pada temperatur rendah

CATATAN Tembaga dengan konsentrasi lebih dari 0,012 mg/kg di dalam bensin dapat menyebabkan meningkatnya laju pembentukan getah purwa (*gum*) secara signifikan.

3.12**keasaman sebagai asam asetat (CH_3COOH)**

tingkat kekuatan asam (dinyatakan sebagai asam asetat) yang terdapat dalam bahan bakar etanol pada konsentrasi rendah (< 0,05%).

CATATAN Keasaman tersebut bisa berasal dari kontaminasi atau penguraian/oksidasi etanol selama penyimpanan, distribusi, dan/atau pembuatan etanol. Larutan encer asam organik berberat molekul rendah, seperti asam asetat, sangat korosif terhadap sebagian besar logam sehingga konsentrasinya harus ditekan serendah mungkin. Keasaman total dapat pula dinyatakan sebagai mg NaOH/g contoh bahan bakar etanol.

3.13**getah purwa dicuci (*washed gum*)**

residu dari proses evaporasi bahan bakar bensin (getahpurwa tidak dicuci, *unwashed gum content*) yang kemudian dicuci dengan pelarut heptan

CATATAN Berat residu sebelum dan sesudah pencucian ditimbang dan dilaporkan sebagai mg/100 ml bahan bakar. Getah dicuci mengandung gum yang larut dalam bahan bakar dan gum yang tidak larut. Kedua-duanya dapat mengendap pada permukaan sistem induksi bahan bakar dan lengket pada katup masukan (*intake valves*). Gum yang tidak larut (*fuel-insoluble gum*) dapat pula menyumbat saringan bahan bakar. Metode pengukuran getah (gum) dicuci bertujuan untuk mendeteksi dan mengukur pengotor yang tak-larut pada heptan atau produk-produk oksidasi yang terbentuk pada bahan bakar sebelum atau selama tes berlangsung.

4 Syarat mutu

Syarat mutu bioetanol terdenaturasi untuk gasohol tertera pada Tabel 1 berikut ini:

Tabel 1 - Spesifikasi standar bioetanol terdenaturasi untuk gasohol

No	Parameter uji	Satuan, min/maks	Persyaratan ^{a)}
1	Kadar etanol ^{b)}	%-v, min.	99,5 (setelah didenaturasi dengan <i>denatonium benzoat</i>) 94,0 (setelah didenaturasi dengan hidrokarbon)
2	Kadar metanol	%-v, maks.	0,5
3	Kadar air	%-v, maks.	0,7
4	Kadar denaturan Hidrokarbon atau	%-v	2 - 5
	Denatonium Benzoat	mg/l	4 - 10
5	Kadar tembaga (Cu)	mg/kg, maks.	0,1
6	Keasaman sebagai asam asetat	mg/l, maks.	30
7	Tampakan		jernih dan terang, tidak ada endapan dan kotoran
8	Kadar ion klorida (Cl ⁻)	mg/l, maks.	20
9	Kandungan belerang (S)	mg/l, maks.	50
10	Kadar getah purwa dicuci (<i>washed gum</i>)	mg/100ml, maks.	5,0
^{a)} Jika tidak diberikan catatan khusus, nilai batasan (spesifikasi) yang tertera adalah nilai untuk bioetanol yang sudah didenaturasi dan akan dicampurkan ke dalam bensin pada kadar sampai dengan 10%-v. ^{b)} FGE umumnya memiliki berat jenis dalam rentang 0,7936 - 0,7961 pada kondisi 15,56/15,56 °C, atau dalam rentang 0,7871 - 0,7896 pada kondisi 25/25 °C, diukur dengan cara piknometri atau hidrometri yang sudah sangat lazim diterapkan di dalam industri alkohol.			

5 Denaturan

Denaturan khusus etanol untuk gasohol harus berupa:

- Denatonium benzoat*, pada kadar mulai 4 ppm dalam etanol akan membuat produk berasa sangat pahit sehingga tidak layak minum, atau
- Produk dari fraksi minyak bumi, biasanya berupa komponen campuran (*blending component*) bensin (kondensat, *light naphtha*, *heavy naphtha*, berbagai produk dalam rentang didih bensin, tetapi bukan produk-produk seperti metanol, pyroles, terpentin, tar dan keton), dan dicampurkan dalam etanol dengan konsentrasi antara 2 - 5%-v. Hidrokarbon denaturan tidak boleh bertitik didih akhir melebihi 225 °C.

6 Tampilan visual produk (*workmanship*)

Bahan bakar bioetanol harus bebas dari endapan dan zat terlarut sehingga secara visual terlihat jernih dan terang pada suhu kamar.

7 Pengambilan contoh

Cara pengambilan contoh sesuai dengan SNI 19-0429-1989, *Petunjuk pengambilan contoh cairan dan semi padat*.

8 Metode pengujian

Metode uji mutu bioetanol yang digunakan ditampilkan pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2 - Metode uji mutu bioetanol

No	Parameter	Metoda uji
1	Kadar etanol	Lihat bagian 11.1 atau ASTM D5501
2	Kadar metanol	Lihat bagian 11.1 atau ASTM D5501
3	Kadar air	Lihat bagian 11.2 atau ASTM D1744 atau ASTM E203
4	Kadar denaturan	Lihat bagian 11.3 atau ASTM D7304 atau IP 391
5	Tembaga (Cu)	Lihat bagian 11.4 atau ASTM D1688
6	Keasaman sebagai asam asetat	Lihat bagian 11.5 atau ASTM D1613 atau BS 6392-1
7	Tampakan	pengamatan visual
8	Kadar ion klorida (Cl ⁻)	Lihat bagian 11.6 atau ASTM 512
9	Kandungan belerang (S)	Lihat bagian 11.7 atau ASTM D2622 atau ASTM D5453 atau BS EN ISO 14596
10	Kadar getah purwa dicuci (<i>washed gum</i>)	Lihat bagian 11.8 atau ASTM D381

9 Syarat lulus uji

Contoh uji dinyatakan lulus uji apabila memenuhi syarat mutu sesuai dengan Tabel 1.

10 Pengemasan

Produk dan contoh produk dikemas dalam wadah tertutup yang tidak bereaksi terhadap isi dan aman selama pengangkutan dan penyimpanan.

11 Metode-metode analisis

11.1 Metode penentuan kadar etanol dan metanol di dalam bioetanol anhidrat terdenaturasi dengan kromatograf gas

a. Ringkasan prosedur

Contoh bioetanol anhidrat terdenaturasi diinjeksikan ke dalam kromatografi gas yang dilengkapi dengan kolom gelas kapiler berlapis-dalam metil silikon. Gas pembawa helium kemudian mengangkut uap bahan tersebut menerobosi kolom sehingga komponen-komponennya terpisah oleh proses kromatografik. Ketika terseret keluar dari kolom, komponen-komponen ini terdeteksi oleh detektor nyala pengion dan sinyal detektor diolah oleh suatu sistem akuisisi data elektronik. Komponen-komponen etanol dan metanol teridentifikasi berdasarkan waktu retensinya, sedang konsentrasi tiap komponen ditentukan dalam luas persen massa melalui normalisasi luas puncak-puncak kromatogram.

b. Peralatan

Sebuah kromatografi gas berdetektor nyala pengion (*flame ionization detector*, FID) yang dilengkapi dengan kolom gelas kapiler berlapis-dalam metil silikon (yang berikatan silang dan terikat secara kimia pada permukaan gelas kolom) dengan dimensi 150 m x 0,25 mm dan tebal film metil silikon 1,0 μm . Kolom lain dapat juga digunakan bila efisiensi dan selektifitas kromatografinya setara atau lebih baik dari kolom yang dipertelakan di bawah. Kromatograf harus mampu beroperasi pada kondisi tipikal berikut ini :

- Program temperatur kolom
 - Panjang kolom : 150 m
 - Temperatur awal : 60 °C
 - Waktu penahanan awal : 15 menit
 - Laju program : 30 °C/menit
 - Temperatur akhir : 250 °C
 - Waktu penahanan akhir : 23 menit
- Injektor
 - Temperatur : 300 °C
 - Nisbah pembagian (*split ratio*) : 200 : 1
 - Ukuran contoh yang diinjeksikan: 0,1 sampai 0,5 μl (mikroliter)
- Detektor
 - Tipe : FID (nyala pengion)
 - Temperatur : 300 °C
 - Gas bahan bakar : hidrogen (sekitar 30 ml/menit)
 - Gas pembakar : udara (sekitar 300 ml/menit)
 - Gas penambah (*make-up*) : nitrogen (sekitar 30 ml/menit)
- Gas pembawa
 - Tipe : helium
 - Kecepatan linier rata-rata : 21 - 24 cm/detik

Gas pembawa helium harus berkemurnian minimum 99,95% dan sebelum memasuki kromatografi, dilewatkan sistem/alat penyingkir oksigen dan pemurni gas. Gas hidrogen dan

nitrogen untuk detektor juga harus berkemurnian 99,95% sedang udara pembakar harus bebas hidrokarbon; sebelum memasuki detektor, masing-masing dari ketiga gas ini pun disarankan dilewatkan sistem pemurni gas.

c. Penyiapan, kalibrasi dan standarisasi

- Periksa bahwa kromatograf gas (yang sebelumnya sudah dipasang selainya) bebas dari kebocoran. Jika terdapat kebocoran, eratkan sambungan-sambungan dan jika perlu, ganti sambungan-sambungan dengan yang baru.
- Atur laju alir gas pembawa dan periksa bahwa kecepatan linier rata-ratanya, pada temperatur awal program, berada di antara 21 dan 24 cm/detik. Pemeriksaan dilakukan dengan mengukur waktu retensi metana (CH_4) pada kolom dan menghitung kecepatan linier rata-rata dengan persamaan :

$$\bar{v} = \frac{L}{t_m}$$

dengan :

\bar{v} = kecepatan linier rata-rata gas pembawa, cm/detik.

L = panjang kolom, cm

t_m = waktu retensi metana pada kolom, detik.

Pengaturan laju alir dilakukan dengan membesar-kecilkan tekanan gas pembawa ke injektor.

- Atur kondisi-kondisi operasi lainnya supaya sesuai (misalnya seperti tertera pada sub-bagian B di atas) dan biarkan beberapa lama agar sistem mencapai kesetimbangan.
- Zat-zat standar yang diperlukan untuk kalibrasi, yaitu heptana, metanol, etanol dan, jika dikehendaki, alkohol-alkohol monohidroksi C_3 - C_5 , harus murni atau diketahui tingkat kemurniannya serta bebas dari komponen-komponen lain yang akan dianalisis. Khusus untuk etanol, kemurniannya harus minimum 99,5%.
- Untuk kalibrasi, siapkan/sediakan campuran-campuran yang diketahui komposisinya dan berkadar etanol 94- 98%-berat, metanol 0,1 - 0,5%-berat, sisanya heptana (pengganti denaturan); jika dikehendaki, campuran bisa juga mengandung alkohol-alkohol C_3 - C_5 dalam jumlah kecil tetapi diketahui secara teliti.
- Tentukan waktu retensi etanol, metanol (dan alkohol-alkohol lain) dengan menginjeksikan contoh zat-zat ini, secara sendiri-sendiri atau dalam bentuk campuran kalibrasi di atas, ke kromatograf. Pastikan bahwa tiap alkohol dapat dideteksi dan diintegrasikan dengan benar. Adanya puncak yang tidak simetrik di bagian depan (*front-skewed*) menunjukkan bahwa kolom terbanjiri (*overload*) oleh komponen ini dan bahwa nisbah pembagian (*split ratio*) injektor terlalu kecil.
- Plot luas puncak pada kromatogram versus konsentrasi etanol untuk campuran-campuran kalibrasi yang disebutkan di atas harus linier. Jika tidak, perbesar nisbah pembagian injektor atau buat rentang detektornya menjadi agak kurang peka.
- Persen massa tiap komponen yang diperoleh dari luas-luas puncak pada kromatogram harus di sekitar $\pm 3\%$ (relatif) dari konsentrasinya pada campuran kalibrasi.
- Tentukan pula faktor-faktor respons relatif berbasis massa untuk metanol, etanol, dan alkohol-alkohol lain berdasar kromatogram campuran kalibrasi. Faktor respons relatif berbasis massa dari komponen i (R_i) adalah

$$R_i = \frac{\{(luas\ puncak)/(persen\ massa)\}_i}{\{(luas\ puncak)/(persen\ massa)\}_{heptana}}$$

Nilai-nilai tipikal faktor respons relatif berbasis massa adalah sebagai berikut :

Tabel 3 - Nilai tipikal faktor respons relatif berbasis massa

Zat i	R_i	Berat jenis 15,56/15,56 °C
Metanol	3,20	0,796
Etanol	2,06	0,794

d. Prosedur analisis

1. Pastikan bahwa sistem kromatograf telah berada pada kondisi operasi yang layak (misalnya seperti tertera pada sub-bagian B di atas).
2. Atur kepekaan sistem kromatograf agar tiap komponen yang kadarnya $\geq 0,002\%$ -massa dapat dideteksi dan diintegrasikan dengan benar.
3. Injeksikan 0,1 sampai 0,5 μ l contoh yang dianalisis ke dalam gerbang injeksi (injektor) dan mulai analisis. Peroleh kromatogram beserta laporan integrasi (luas) puncak-puncaknya.

e. Perhitungan dan pelaporan

1. Kalikan tiap luas puncak yang terdeteksi (A_i) dengan faktor respons relatif berbasis massanya (R_i). Gunakan faktor-faktor yang diperoleh untuk tiap komponen sewaktu kalibrasi dan gunakan faktor 1,000 untuk puncak yang tidak diketahui.
2. Tentukan persen massa relatif tiap alkohol (RM_i) dengan persamaan berikut :

$$RM_i = \frac{A_i R_i \times 100}{\sum_{i=1}^n A_i R_i}$$

dengan

n = banyak puncak yang terdeteksi.

3. Dapatkan angka persen massa air di dalam contoh yang dianalisis. Lihat bagian 11.2 untuk prosedurnya.
4. Tentukan %-massa alkohol-alkohol (M_i) dengan menggunakan persamaan berikut :

$$M_i = \frac{RM_i \times (100 - \text{persen massa air di dalam contoh})}{100}$$

5. %-volume alkohol-alkohol (V_i) dapat dihitung dengan persamaan berikut :

$$V_i = \frac{M_i \times D_c}{D_i}$$

dengan :

D_c = berat jenis 15,56/15,56 °C contoh yang dianalisis (dapat diukur dengan cara hidrometri atau piknometri).

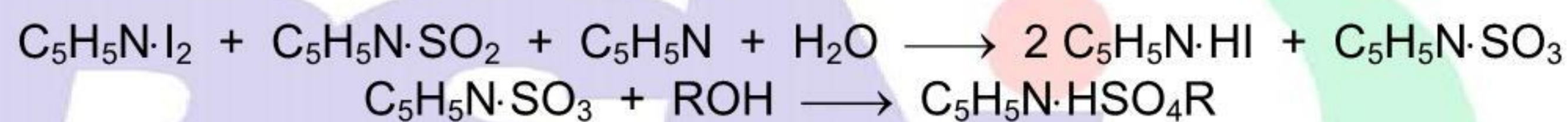
D_i = berat jenis 15,56/15,56 °C komponen i (untuk metanol dan etanol, diberikan pada tabel di sub-bagian C).

6. Laporkan nilai persen massa maupun persen volume alkohol-alkohol hanya sampai 2 (dua) angka di belakang koma.
7. Perbedaan relatif dari hasil-hasil berturutan yang diperoleh seorang analis pada contoh yang sama mestinya tidak lebih dari 0,22 %.

11.2 Metode penentuan kadar air di dalam bioetanol anhidrat terdenaturasi dengan reagen Karl Fischer

a. Ringkasan prosedur

Contoh bioetanol anhidrat terdenaturasi dilarutkan dalam suatu cairan pelarut yang sesuai dan dititirasi dengan reagen Karl Fischer, yaitu campuran iodium, belerang dioksida, piridin, dan metanol atau eter glikol, pada komposisi tertentu. Selama larutan masih mengandung air, iodium dalam reagen Karl Fischer titran akan tereduksi menjadi asam iodida (hidrogen iodida). Titik akhir titrasi adalah pemunculan pertama iodium bebas yang bisa dideteksi secara visual, elektrometrik, atau cara deteksi lain. Persamaan-persamaan reaksi fundamental titrasi ini adalah :



b. Peralatan dan reagen

Aneka peralatan titrasi Karl Fischer, dan reagenya, dapat diperoleh dari berbagai perusahaan pembuat/pemasok yang bonafide/bereputasi/handal. Yang cocok untuk analisis di sini adalah peralatan titrasi Karl Fischer yang mampu menganalisis kadar air sampai 2%-massa di dalam etanol dengan ketelitian (*accuracy*) dan ketepatan (*precision*) sampai 3 angka di belakang koma. Perusahaan pemasok akan menyerahkan juga buku pintar (manual) pelaksanaan kalibrasi dan analisis serta menyarankan (dan tidak jarang memasok pula) reagen Karl Fischer yang diperlukan.

PERHATIAN Reagen Karl Fischer mengandung 4 senyawa beracun yaitu iodium, belerang dioksida, piridin, dan metanol (atau eter glikol). Reagen harus dituang (atau dipindah-wadahkan) dalam ruang yang berventilasi baik. Hindari penghirupan (uap) reagen atau kontak langsung reagen dengan kulit. Permukaan (atau kulit) yang tertumpahi reagen harus segera dicuci dengan sejumlah besar air.

c. Prosedur kalibrasi dan analisis

Ikuti dan laksanakan dengan seksama prosedur kalibrasi dan analisis yang tertera dalam buku pintar yang dipasok bersama dengan peralatan titrasi.

d. Pelaporan

Laporkan kadar air yang diperoleh dari analisis dalam %-massa.

11.3 Metode penentuan kadar denaturan di dalam bioetanol anhidrat terdenaturasi

11.3.1 Kadar denaturan dari hidrokarbon

a. Prosedur penentuan

%-volume denaturan (hidrokarbon) dapat ditentukan dengan persamaan berikut :

$$V_{hd} = 100 - V_{air} \sum_{i=1}^{\alpha} V_i$$

dengan :

- V_{hd} = %-volume denaturan (hidrokarbon);
 V_{air} = %-volume air di dalam contoh yang dianalisis;
 V_i = %-volume alkohol i di dalam contoh yang dianalisis;
 α = banyak alkohol yang teridentifikasi dalam kromatogram pada pelaksanaan analisis kromatografik (bagian 11.1).

%-volume air, V_{air} , dihitung dengan persamaan berikut :

$$V_{air} = M_{air} \cdot D_c$$

dengan :

- D_c = berat jenis 15,56/15,56 °C contoh yang dianalisis (dapat diukur dengan cara hidrometri atau piknometri).
 M_{air} = %-massa air di dalam contoh yang dianalisis (lihat bagian 11.2)

11.3.2 Kadar denaturan dari denatonium benzoat

Pengujian mengacu pada ASTM D 7304, *Standard Test Method for Determination of Denatonium Ion in Engine Coolant by HPLC*.

11.4 Metode penentuan standar untuk penentuan kadar tembaga di dalam bioetanol terdenaturasi

a. Ringkasan prosedur

Kadar total tembaga di dalam bioetanol terdenaturasi ditentukan dengan spektrofotometri serapan atom (SSA), atau *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS), sesudah contoh bioetanolnya diolah dengan asam nitrat – asam klorida dan disaring.

b. Peralatan

Spektrofotometer Serapan Atom untuk digunakan pada panjang gelombang 324,7 nm (atau panjang gelombang selain 324,7 nm yang telah dipastikan sama cocoknya), dengan kelengkapan :

1. Lampu katode-bolong tembaga
2. Oksidan berupa udara yang telah dilewatkan saringan penyingkir minyak, air, dan zat-zat asing lainnya.

3. Bahan bakar berupa asetilen yang lazim tersedia secara komersial. Aseton, yang selalu ada di dalam botol asetilen, dapat mempengaruhi hasil analisis; karena ini, silinder harus diganti dengan yang baru (berisi penuh) jika tekanannya telah turun sampai 345 kPa (50 psig).

PERHATIAN Asetilen kualitas “dimurnikan” yang menggunakan pelarut yang dirahasiakan (selain aseton) tidak boleh digunakan dengan pipa PVC karena pelemahan pipa dapat menimbulkan marabahaya.

4. Katup pengurang tekanan (*pressure-reducing valves*): penyediaan bahan bakar dan oksidan harus dijaga pada tekanan yang lebih tinggi dari tekanan operasi peralatan.

c. Reagen-reagen [Gunakan bahan-bahan kimia kualitas reagen (PA)]

1. Etanol 95%-v.
2. Asam klorida (HCl) pekat, berat jenis 1,19.
3. Asam nitrat (HNO₃) pekat, berat jenis 1,42.
4. Asam nitrat (1 + 499), dibuat dengan menambahkan 1 volume HNO₃ pekat ke dalam 499 volume etanol 95%-v.
5. Larutan tembaga stok (1,0 ml = 1,0 mg Cu). Larutkan 1,000 g tembaga elektrolitik yang ditempatkan dalam gelas kimia 250 ml ke dalam campuran 15 ml HNO₃ pekat dan 15 ml akuades. Tambahkan perlahan-lahan 4 ml H₂SO₄ (1+1) dan panaskan hingga terbentuk uap SO₃. Dinginkan, bilas dinding dalam gelas kimia dengan etanol 95%-v dan kemudian pindahkan secara kuantitatif isi gelas kimia tersebut ke dalam labu takar 1 l serta tambahi etanol 95%-v sampai ke batas takar. Kocok agar isi labu tercampur sempurna.
6. Larutan tembaga standar (1,0 ml = 1,0 mg Cu). Encerkan 100,0 ml larutan tembaga stok hingga volume 1 l dengan etanol 95%-v.

d. Standardisasi

1. Siapkan masing-masing 100 ml : satu larutan blanko dan minimal empat larutan standar, untuk meliputi rentang konsentrasi tembaga (Cu) yang diperkirakan pada contoh-contoh bioetanol terdenaturasi yang akan dianalisis, dengan cara mengencerkan larutan tembaga standar (sub-bagian C.6) dengan asam nitrat (1 + 499). Siapkan larutan-larutan standar tersebut tiap akan melakukan pengujian.
2. Tambahkan 5 ml HCl pekat pada masing-masing dari larutan-larutan tersebut.
3. Panaskan larutan-larutan pada penangas uap atau piringan pemanas (*hotplate*) di dalam lemari asam yang berventilasi baik, sehingga volumenya tinggal 15 - 20 ml tanpa pernah mendidih.
4. Dinginkan dan filter larutan-larutan itu melalui saringan yang cocok (misalnya kertas saring tidak mengabu, tercuci asam, dan bertekstur halus) ke dalam labu takar 100 ml. Cuci kertas saring 2 atau 3 kali dengan etanol 95%-v dan kemudian tambahkan lagi etanol 95%-v ke dalam labu sampai batas takar.
5. Aspirasikan larutan-larutan blanko dan standar tersebut dan rekam pembacaan absorbansi alat SSA pada 324,7 nm. Aspirasikan asam nitrat (1+499) di antara tiap larutan standar.
6. Buat/siapkan kurva analitik/kalibrasi dengan memplot hubungan absorbansi dengan konsentrasi tembaga untuk tiap larutan standar pada kertas grafik linier. Konsentrasi bisa juga terbaca langsung jika alat SSA-nya mampu menampilkan bacaan ini.

e. Prosedur analisis

1. Contoh-contoh bioetanol terdenaturasi yang hendak dianalisis harus diawetkan pada $\text{pH} \leq 2$ dengan penambahan HNO_3 pekat (biasanya sekitar 2 ml/l) segera sesudah contoh-contoh dikumpulkan/diterima.
2. Ukur tepat 100,0 ml contoh yang telah diasamkan dan tercampur sempurna ke dalam gelas kimia atau labu 125 ml.
3. Tambahkan 5 ml HCl pekat pada tiap contoh tersebut.
4. Panaskan contoh-contoh itu pada penangas uap atau piringan pemanas (*hotplate*) di dalam lemari asam yang berventilasi baik, sehingga volumenya tinggal 15 – 20 ml tanpa pernah mendidih.
5. Dinginkan dan filter larutan-larutan itu melalui saringan yang cocok (misalnya kertas saring tidak mengabu, tercuci asam, dan bertekstur halus) ke dalam labu takar 100 ml. Cuci kertas saring 2 atau 3 kali dengan akuades dan kemudian tambahkan lagi akuades ke dalam labu sampai batas takar.
6. Aspirasikan tiap contoh yang sudah diasamkan dan disaring tersebut dan tentukan/ukur absorbansinya pada 324,7 nm. Aspirasikan asam nitrat (1+499) di antara tiap larutan standar.

f. Perhitungan

1. Hitung konsentrasi tembaga dalam tiap contoh (dalam satuan miligram per liter, mg/l) dengan menggunakan kurva analitik/kalibrasi atau dengan membaca langsung pada alat SSA-nya (lihat D.4).
2. Uji yang dilakukan dapat dinyatakan sah jika konsentrasi tembaga yang diperoleh dari pengukuran berada dalam rentang 0,05 sampai 5 mg/l.

11.5 Metode uji standar untuk keasaman bioetanol terdenaturasi

a. Ringkasan prosedur

Contoh bioetanol terdenaturasi dicampur dengan alkohol pada perbandingan volume 50 : 50 dan kemudian dititrasi dengan larutan natrium atau kalium hidroksida sampai ke titik akhir fenolftalein.

b. Reagen-reagen (Gunakan bahan-bahan kimia kualitas reagen (PA))

1. Etanol 95%-v.
2. Larutan indikator fenolftalein (10 g/l).
Larutkan 1 g fenolftalein dalam etanol 95%-v dan encerkan hingga volume 100 ml dengan alkohol tersebut.
3. Larutan standar natrium hidroksida (0,05 N).
Buat dan standarkan larutan natrium hidroksida 0,05 N. Sebagai alternatif, dapat digunakan larutan kalium hidroksida (KOH) 0,05 N.

c. Prosedur analisis

1. Ke dalam labu Erlenmeyer 250 ml, pipet 50 ml etanol 95%-v.
2. Tambahkan 0,5 ml larutan indikator fenolftalein. Titrasasi alkohol pelarut ini dengan larutan NaOH 0,05 N dari buret 10 ml berskala-terkecil 0,05 ml, hingga warna fenolftalein tepat berubah (teramati warna merah muda untuk pertama kali).
3. Pipet 50 ml contoh bioetanol terdenaturasi yang dianalisis ke dalam labu Erlenmeyer dan titrasi dengan larutan NaOH 0,05 N hingga warna merah muda yang sama teramati kembali.

d. Perhitungan

$$\text{Keasaman (sebagai asam asetat), \% - berat} = \frac{(VN - \text{bera})}{D}$$

atau

$$\text{Keasaman (sebagai mg KOH/g-contoh)} = \frac{(VN \text{ KOH/g})}{D}$$

dengan:

V = volume larutan NaOH yang diperlukan untuk menitrasi cuplikan, ml.

N = normalitas larutan NaOH.

D = berat jenis contoh bioetanol yang dianalisis pada temperatur pengujian.

11.6 Metode uji standar untuk penentuan ion khlorida dalam bioetanol terdenaturasi**a. Ringkasan prosedur**

Larutan ferri amonium sulfat dan merkuri tiosianat ditambahkan kepada contoh yang dianalisis. Ion khlorida bereaksi dengan merkuri tiosianat menghasilkan ion tiosianat, yang kemudian bereaksi dengan ion ferri membentuk ferri tiosianat yang berwarna merah. Intensitas warnanya, yang berbanding lurus dengan konsentrasi ion khlorida, diukur secara fotometrik pada panjang gelombang 463 nm atau melalui perbandingan visual dengan larutan-larutan standar.

b. Peralatan

Fotometer atau tabung-tabung *Nessler* – Sebuah fotometer yang sesuai untuk pengukuran pada panjang gelombang 463 nm atau 1 set tabung-tabung *Nessler* 50 ml; untuk mengevaluasi intensitas warna merah yang timbul.

c. Reagen-reagen (Gunakan bahan-bahan kimia kualitas reagen (PA))

1. Larutan ferri amonium sulfat.
Larutkan 5,0 g ferro amonium sulfat $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ke dalam 20 ml akuabides (distilat yang diperoleh dengan mendistilasi ulang akuades). Tambahkan 38 ml HNO_3 pekat (berat jenis 1,42) dan kemudian didihkan untuk mengoksidasi ion ferro menjadi ion ferri serta menyingkirkan oksida-oksida nitrogen. Encerkan dengan akuabides hingga volumenya menjadi 100 ml.

2. Larutan merkuri tiosianat di dalam metanol(3 g/l).

Larutkan 0,30 g merkuri tiosianat $[\text{Hg}(\text{CNS})_2]$ ke dalam 100 ml metanol. Simpan dalam botol berwarna amber (kuning-coklat). Biarkan selama 24 jam sebelum digunakan dan jangan digunakan lagi jika telah berumur lebih dari 4 minggu.

Perhatian :

- a. Garam-garam merkuri sangat beracun; berhati-hatilah agar jangan sampai ada yang tertelan/terhirup.
- b. Sedikit presipitat bisa terbentuk di dalam botol amber penyimpanan dan mengendap sesudah 24 jam. Karena hanya bagian cairan reagen yang jernih yang boleh digunakan, berhati-hatilah agar presipitat tersebut tidak tersuspensi ulang sewaktu reagen diambil.

3. Larutan standar natrium khlorida(10 mg Cl^-/l).

Keringkan beberapa gram natrium khlorida (NaCl) selama 1 jam pada 600°C . Buat larutan stok dengan melarutkan tepat 1,649 g natrium khlorida kering dalam akuabides dan kemudian mengencerkannya sampai 1 l. Larutan standar selanjutnya dibuat jika diperlukan, melalui pengenceran 10 ml larutan stok sampai 1 l dengan akuabides. Larutan standar tersebut mengandung 10 mg ion khlorida per liter.

d. Kalibrasi

PERHATIAN Ion khlorida adalah kontaminan yang sangat umum, sehingga alat-alat gelas yang digunakan dalam kalibrasi maupun pelaksanaan analisis harus benar-benar bersih. Semua alat-alat gelas yang baru harus direndam dahulu di dalam HNO_3 (1 + 19) panas selama beberapa jam. Kepastian bahwa alat-alat gelas yang baru sudah memenuhi syarat bisa diperoleh melalui penggunaan alat-alat tersebut dalam pengujian khlorida pada akuabides; hasilnya harus menunjukkan ketiadaan ion khlorida.

1. Siapkan/buat sederetan standar-standar rujukan (misalnya yang berkadar 2, 4, 6, 8, dan 10 mg Cl^-/l) melalui pengenceran larutan standar natrium khlorida dengan akuabides.
2. Pipet 25 ml masing-masing standar rujukan ke dalam silinder bertutup gelas serta tambahkan berturut-turut 5 ml larutan ferri amonium sulfat dan 2,5 ml larutan merkuri tiosianat. Kocok baik-baik agar cairan isi silinder tercampur sempurna dan kemudian biarkan tenang selama 10 menit. Jika pengukuran kadar intensitas warna dilakukan dengan fotometer, teruskan ke no. 3 dan 4.
3. Ukur intensitas warna yang terbentuk dengan fotometer. Set titik nol fotometer dengan menggunakan 25 ml akuabides yang telah diolah seperti pada no. 2.
4. Buat kurva kalibrasi dengan memplot hubungan pembacaan pada fotometer dengan konsentrasi ion khlorida. Jika skala pembacaan fotometer adalah absorbansi, plot hubungan tersebut pada kertas grafik biasa. Jika skala pembacaan fotometer adalah transmitansi, plot hubungannya pada kertas grafik semilogaritma, dengan transmitansi pada sumbu logaritmik.

e. Prosedur analisis

1. Pipet 5 ml contoh bioetanol terdenaturasi yang dianalisis ke dalam silinder bertutup gelas dan tambahkan 20 ml akuabides. Kocok baik-baik agar cairan isi silinder tercampur sempurna.
2. Tambahkan berturut-turut 5 ml larutan ferri amonium sulfat dan 2,5 ml larutan merkuri tiosianat. Kocok baik-baik agar cairan isi silinder tercampur sempurna dan kemudian biarkan tenang selama 10 menit.

- Ukur intensitas warna yang terbentuk pada contoh terencerkan tersebut melalui perbandingan dengan warna standar-standar rujukan di dalam tabung Nessler, atau dengan fotometer. Jika pengukuran menggunakan fotometer, set titik nol fotometer dengan menggunakan 25 ml akuabides yang telah diolah seperti pada no. 2.

f. Pelaporan

Nilai kadar ion khlorida di dalam contoh bioetanol terdenaturasi yang di analisis (yaitu nilai yang harus dilaporkan) adalah 5 kali nilai kadar ion khlorida yang terukur pada contoh terencerkan.

11.7 Metode uji standar untuk belerang dalam bioetanol terdenaturasi dengan *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*

a. Ringkasan prosedur

Contoh yang dianalisis ditempatkan di dalam berkas sinar-X dan intensitas puncak dari garis $K\alpha$ belerang pada 5,373 Å diukur. Intensitas latar belakang, yang diukur pada panjang gelombang yang disarankan yaitu 5,190 Å (5,437 Å untuk tabung target Rh) dikurangkan dari intensitas puncak tersebut. Intensitas netto yang diperoleh lalu dibandingkan dengan kurva atau persamaan kalibrasi yang telah dibuat sebelumnya, sehingga didapatkan konsentrasi belerang dalam %-massa.

b. Peralatan

Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (WDXRF) yang dilengkapi dengan pendeteksi sinar-X dalam rentang 5,37 Å. Agar memiliki kepekaan optimum terhadap belerang, alat ini hendaknya dilengkapi dengan:

- Jalur optik (*optical path*) helium.
- Penganalisis tinggi pulsa (*Pulse-Height Analyzer*) atau cara pendiskriminasi energi lainnya.
- Detektor untuk mendeteksi panjang gelombang sinar-X di daerah besar.
- Kristal penganalisis yang sesuai untuk dispersi sinar-X $K\alpha$ belerang di dalam rentang sudut spektrometer yang digunakan (contoh: pentaeritritol, germanium).
- Tabung sinar-X yang mampu mengeksitasi radiasi $K\alpha$ belerang (contoh: tabung dengan anoda rodium, krom, dan skandium).

c. Reagen-reagen (Gunakan bahan-bahan kimia kualitas reagen (PA))

- Di-n-butyl sulfida*, standar berkemurnian tinggi yang bersertifikat analisis untuk kadar belerang. Gunakan kadar belerang yang tersertifikasi tersebut ketika menghitung konsentrasi eksak standar-standar kalibrasi.

CATATAN Informasi mengenai konsentrasi belerang (S) di dalam zat ini lebih penting daripada kemurniannya, karena zat pengotor yang ada dapat pula berupa senyawa yang mengandung belerang.

2. *Drift correction monitor* (fakultatif)

Bahan mengandung belerang yang dapat digunakan sebagai *drift correction monitor* antara lain zat padat semi permanen, contoh bedak padat, logam paduan, dll. Laju hitungan (*count rate*) contoh monitor ditentukan selama kalibrasi (lihat E.4) dan sekali lagi pada saat analisis (F.1), yang kemudian digunakan menghitung faktor koreksi pelencengan (*drift correction factor*, lihat G.1).

Koreksi pelencengan biasanya dilaksanakan oleh suatu perangkat lunak, sekalipun perhitungan manual sebenarnya mudah dilaksanakan. Instrumen-instrumen sinar X yang sangat stabil memiliki faktor koreksi pelencengan bernilai di dekat 1.

CATATAN Larutan standar kalibrasi dapat digunakan untuk keperluan ini. Standar dapat dibuat dari bahan yang lebih murah untuk penggunaan harian karena standar hendaknya dibuang setelah setiap penentuan koreksi penyimpangan.

3. *White oil* (Minyak putih), atau bahan dasar yang sesuai yang mengandung < 2 mg/kg belerang. Bila diperkirakan belerang yang diukur berkonsentrasi rendah (< 200 mg/kg), maka kandungan belerang yang terdapat di dalam bahan dasar (bila ada) perlu dimasukkan pada perhitungan konsentrasi larutan standar untuk kalibrasi.

CATATAN Bila bahan turunan minyak bumi mempunyai komposisi yang berbeda dengan minyak putih seperti yang dijabarkan pada E.1, bahan tersebut dapat dianalisis dengan standar yang dibuat dari bahan dasar dengan komposisi yang sama/serupa. Bensin dapat disimulasikan dengan mencampurkan isooktan dan toluen pada rasio yang mendekati kandungan aromatik contoh yang akan dianalisis.

4. Lembaran film transparan sinar-X, yang tahan terhadap "serangan" contoh yang akan dianalisis, bebas belerang dan cukup transparan bagi sinar-X (contoh: poliester, polipropilen).

5. Gas helium, kemurnian min. 99,9%.

6. Gas penghitung (*counting gas*), untuk alat yang dilengkapi dengan penghitung aliran proporsional.

7. Sel-sel contoh, yang cocok dengan contoh yang dianalisis dan persyaratan geometri spektrometer. Sel sekali-pakai lebih disukai.

8. Contoh pemeriksa kalibrasi; satu porsi atau lebih minyak bumi atau produk standar lain yang diketahui kadar belerangnya dan tidak digunakan dalam pembuatan kurva kalibrasi. Contoh penguji ini hendaknya digunakan untuk menentukan tingkat ketelitian kalibrasi awal.

9. Contoh pengendali mutu;

Contoh minyak bumi atau produk stabil yang mewakili contoh-contoh yang biasa dianalisis oleh spektrofotometer, dan digunakan secara berkala untuk memverifikasi bahwa sistem secara statistik bekerja baik.

d. Pengambilan contoh dan penyiapan spesimen1. Pengambilan contoh hendaknya sesuai dengan SNI 19-0429-1989, *Petunjuk pengambilan contoh cairan dan semi padat*.

- Bila digunakan sel contoh yang dapat dipakai ulang, bersihkan dan keringkan sel sebelum digunakan kembali. Jangan gunakan kembali sel contoh sekali pakai (*disposable*)!
- Untuk tiap contoh, satu lembar film sinar-X yang tidak digunakan diperlukan untuk sel contoh. Hindari menyentuh bagian dalam sel contoh, bagian bukaan (*window*) film pada

sel, atau bukaan alat yang terpapar oleh sinar-X. Lembaran film haruslah rapi dan bersih agar hasil yang diperoleh dapat dipercaya.

- Bila jenis atau ketebalan window film diganti maka alat penganalisa (*analyzer*) perlu dikalibrasi kembali.
 - Lubang angin kecil diadakan setelah sel contoh diisi.
2. Zat pengotor atau variasi ketebalan film yang ditemukan pada film dari poliester, dapat mempengaruhi pengukuran belerang pada kadar rendah, sehingga kalibrasi harus dicek bila memulai pengujian dengan gulungan/lembaran film baru.

e. Kalibrasi

1. Siapkan standar untuk kalibrasi dengan secara seksama mengencerkan di-n-butyl sulfida tersertifikasi dengan minyak putih atau bahan dasar lainnya (C.3). Standar yang telah diketahui kadar belerangnya sebaiknya mendekati konsentrasi belerang yang tercantum pada Tabel 4 untuk rentang konsentrasi belerang yang sedang diuji. Perhatian: perhitungkan pula kemungkinan terdapatnya belerang pada bahan dasar ketika mengukur konsentrasi larutan standar < 0,02%-b.

Tabel 4 - Standar belerang

Konsentrasi belerang (S), %-berat	Konsentrasi belerang (S), %-berat	Konsentrasi belerang (S), %-berat
0,0000 ^A	0,100	1,0
0,001	0,250	2,0
0,010	0,500	3,0
0,025		4,0
0,050		5,0
0,075		

^ABahan dasar

CATATAN Standar yang tersedia secara komersial dapat digunakan bila kadar belerangnya sudah diketahui secara akurat dan mendekati nilai tersebut di atas.

2. Buat kurva kalibrasi dengan mengukur secara seksama intensitas netto radiasi belerang yang dilepaskan oleh tiap standar, sesuai dengan prosedur yang tertulis di Bagian F dan G.
3. Bangun model kalibrasi dengan menggunakan piranti lunak dan algoritma yang disediakan produsen alat, atau dengan mencocokkan data ke salah satu persamaan berikut:

$$S\% = (D + ER)(1 + Rn) \dots \dots \dots (1)$$

$$S\% = aR + bR^2 + c \dots \dots \dots (2)$$

dengan:

S = konsentrasi belerang dalam %-berat
D = intersep kurva kalibrasi
E = kemiringan (*slope*) kurva kalibrasi
R = intensitas netto radiasi belerang

n = faktor koreksi pengaruh belerang (*sulfur effect*) terhadap hasil, a, b, c adalah konstan yang disesuaikan

CATATAN n dalam persamaan (1) dapat ditentukan secara empiris maupun teoretis (disediakan oleh penyedia alat).

Plot intensitas netto yang telah dikoreksi (*count/s*) terhadap konsentrasi belerang. Plot data dalam beberapa interval kecil untuk mengurangi efek non-linier.

CATATAN Plot kalibrasi linier hingga min. konsentrasi belerang 0,01%-b. Deviasi dari kelinieran dapat meningkat ketika konsentrasi belerang meningkat.

4. Bila menggunakan *drift correction monitor*, tentukan intensitas contoh-contoh monitor pengoreksi penyimpangan selama prosedur kalibrasi. Nilai yang ditentukan merupakan faktor A pada persamaan (4) pada G.1.
5. Setelah selesai mengkalibrasi, segera tentukan konsentrasi belerang pada satu atau lebih contoh-contoh penguji kalibrasi (C.8). Nilai terukur harus berada pada rentang yang telah ditetapkan oleh konsentrasi belerang tersertifikasi \pm keterulangan metode uji ini. Bila hal ini tidak terjadi, kalibrasi atau (larutan) standar kalibrasi harus dicurigai; koreksi dan re-kalibrasi harus dilakukan. Tingkat ketidakcocokan matriks antara contoh dan standar juga harus dipertimbangkan ketika mengevaluasi kalibrasi.

f. Prosedur analisis

1. Analisis terlebih dahulu *drift correction monitor* (bila digunakan) sebelum menganalisis contoh pada hari yang sama, dan tentukan laju perhitungannya (*counting rate*) menggunakan bahan yang sama dengan ketika proses kalibrasi. Nilai yang ditentukan merupakan faktor B pada persamaan (4) pada G.1.

Bila faktor F' digunakan pada persamaan (5) [Bagian G], analisis contoh blanko secara berkala untuk menentukan faktor F' tersebut. Tentukan laju pengukuran pada contoh bebas belerang (seperti bahan dasar) pada puncak belerang dan sudut dasar yang tepat.

2. Tempatkan contoh pada sel yang sesuai menggunakan teknik yang sesuai untuk alat yang digunakan. Isi sel contoh hingga sekitar $\frac{3}{4}$ dari kapasitas sel. Sediakan lubang angin kecil pada sel contoh.
3. Tempatkan contoh pada sorotan sinar-X, biarkan jalur optik sinar-X mencapai kesetimbangan.
4. Tentukan intensitas radiasi $K\alpha$ belerang pada 5,373 Å dengan mengukur laju perhitungan (*counting rate*) pada pengaturan sudut yang tepat untuk panjang gelombang tersebut.

CATATAN Dianjurkan agar melakukan penghitungan secukupnya sehingga dapat memenuhi min. 1,0% koefisien variasi yang diharapkan (%rsd) bila memungkinkan.

$$\text{Koefisien koreksi (\%)} = (100 \sqrt{N_s + N_b}) / (N_s - N_b) \dots \dots \dots (3)$$

dengan:

N_s = jumlah perhitungan yang didapatkan pada garis belerang, dan

N_b = jumlah perhitungan yang didapatkan pada panjang gelombang latar pada interval waktu yang sama ketika pengambilan perhitungan N_s dilakukan

5. Ukur laju perhitungan dasar pada pengaturan sebelumnya berbatasan dengan puncak $K\alpha$ belerang.

CATATAN Kesesuaian pengaturan dasar bergantung pada anoda tabung sinar-X yang digunakan. Panjang gelombang 5,190 Å direkomendasikan untuk krom atau skandium, sedangkan untuk rhodium dianjurkan menggunakan panjang gelombang 5,437 Å.

6. Tentukan laju perhitungan yang telah dikoreksi dan hitung konsentrasi contoh seperti yang dijelaskan pada Bagian G.
7. Bila laju perhitungan (berdasarkan pengukuran sebagaimana langkah F.2-F.6) lebih tinggi daripada titik tertinggi pada kurva kalibrasi, encerkan contoh dengan bahan dasar yang digunakan untuk menyiapkan standar kalibrasi hingga laju perhitungan belerang berada dalam batas kurva kalibrasi, dan ulangi lagi prosedur F.3-F.6.
8. Bila contoh dipercayai/diketahui mengandung zat yang dapat mengganggu pada konsentrasi lebih tinggi dari yang tertera pada Tabel 5 berikut, encerkan contoh dengan bahan dasar hingga mencapai konsentrasi di bawah yang tersebut dalam Tabel 5 tersebut.

CATATAN Perhitungan pada tabel ini dibuat dengan pengenceran contoh yang mengandung $\pm 3\%$ zat pengganggu dan 0,5% belerang.

- Data yang dikumpulkan menunjukkan hasil sinar-X yang layak bila jumlah koefisien massa yang diserap dikalikan fraksi massa contoh $\leq 4-5\%$ di atas jumlah koefisien massa yang diserap dikalikan fraksi massa standar kalibrasi.

Gangguan pada penyerapan tidak dapat dihilangkan seluruhnya, tetapi dapat dikurangi dengan pengenceran. Tabel 5 tersebut merupakan panduan konsentrasi yang dapat ditoleransi tanpa menimbulkan kesalahan yang signifikan, bukan sebagai nilai mutlak.

- Aduk secara seksama campuran agar menjadi homogen, dan pindahkan ke alat pengukuran.
- Tentukan kadar belerang dalam campuran seperti yang dijelaskan pada F.2-F.6, dan hitung kandungan belerang dalam contoh awal (Bagian G.)

Tabel 5 - Konsentrasi elemen pengganggu

Elemen	%-b yang dapat ditoleransi
Fosfor	0,3
Seng	0,6
Barium	0,8
Timbal	0,9

Tabel 5 - Konsentrasi elemen pengganggu (Lanjutan)

Elemen	%-b yang dapat ditoleransi
Kalsium	1
Klorin	3
Etanol*	8,6
Metanol*	6

CATATAN *Konsentrasi etanol dan metanol setelah perhitungan akan meningkat 5%-b. Jumlah etanol dan metanol yang menyebabkan kesalahan negatif 5% pada pengukuran belerang telah diperhitungkan dan dimasukkan ke dalam Tabel 5 tersebut.

g. Perhitungan

1. Bila menggunakan *drift correction monitor* (lihat C.2), hitung faktor koreksi untuk perubahan pada kepekaan harian alat sbb:

$$F = A/B \dots\dots\dots (4)$$

dengan:

- A = laju perhitungan monitor pengoreksi penyimpangan (*drift correction monitor*) yang ditentukan pada saat kalibrasi (E.4)
 B = laju perhitungan monitor pengoreksi penyimpangan (*drift correction monitor*) yang ditentukan pada saat analisis (F.1)

CATATAN Penggunaan faktor F dalam persamaan (5) adalah opsional, dan pada beberapa alat, faktor F tidak perlu dimasukkan pada persamaan tersebut dan ditetapkan nilainya menjadi satu (F = 1).

2. Tentukan laju perhitungan netto yang telah dikoreksi sbb:

$$R = [(C_K/S_1) - (C_B F/S_2)] F \dots\dots\dots (5)$$

dengan:

- C_K = perhitungan total yang didapatkan pada 5,373 Å,
 C_B = perhitungan total yang didapatkan pada lokasi dasar (dipilih pada langkah F.5)
 S_1 dan S_2 = detik yang diperlukan untuk mengumpulkan perhitungan C,
 R = laju perhitungan netto yang telah dikoreksi
 F' = (jumlah perhitungan/detik pada 5,373 Å)/(jumlah perhitungan/detik pada dasar yang dipilih [F.5] pada contoh yang tidak mengandung sulfur)

3. Hitung kandungan belerang dalam contoh dengan memasukkan laju perhitungan netto yang telah dikoreksi (persamaan (5)) pada model kalibrasi yang dipilih (Bagian E).
4. Hitung konsentrasi belerang dalam contoh (yang telah diencerkan) sbb (produsen alat mungkin telah menyediakan piranti lunak perhitungan ini):

$$S, \% - b = S_b, [(W_s + W_o)]/W_s \dots\dots\dots (6)$$

dengan:

- S_b = %-berat belerang dalam campuran yang diencerkan,
 W_s = berat belerang dalam contoh awal/asli, g, dan
 W_o = berat pengencer

h. Pelaporan

Untuk contoh yang dianalisis tanpa pengenceran, laporkan hasil perhitungan sebagai kadar belerang total, %-b (F.3) hingga:

- tiga digit bermakna untuk konsentrasi > 0,010 0%
- dua digit bermakna untuk konsentrasi 0,009 9% < S < 0,010 0%
- satu digit bermakna untuk konsentrasi < 0,009 9%.

11.8 Metode uji standar untuk kandungan getah (gum) dalam bioetanol terdenaturasi dengan *air jet evaporation*

a. Ringkasan prosedur

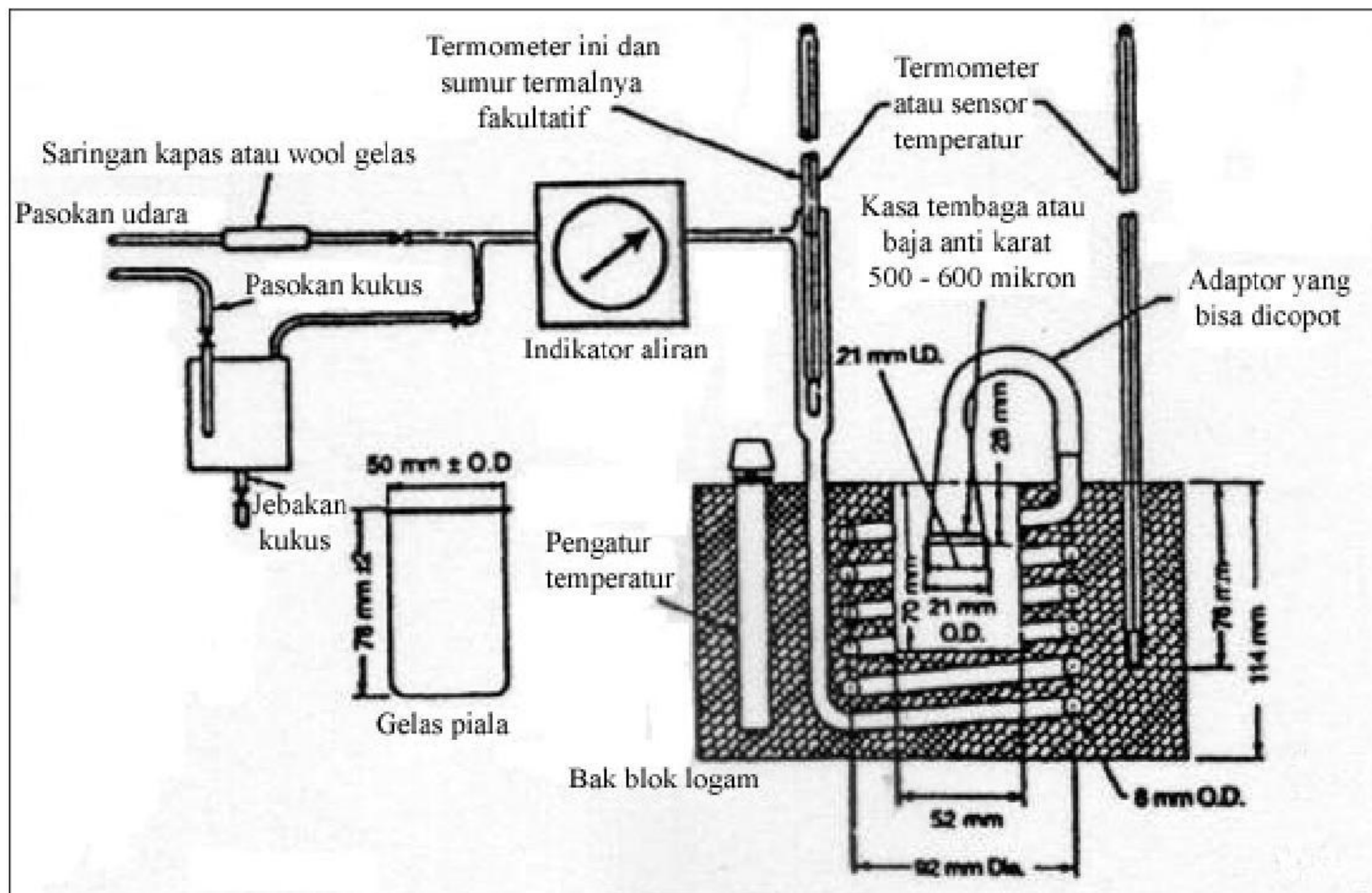
Sejumlah terukur bioetanol terdenaturasi diuapkan pada kondisi temperatur dan aliran udara atau kukus (*steam*) yang terkendali. Residu yang tertinggal ditimbang sebelum dan sesudah pengekstraksian dengan heptana dan hasilnya dilaporkan dalam miligram per 100 ml.

b. Peralatan

1. Timbangan; hingga ketelitian 0,1 mg.
2. Gelas kimia, kapasitas 100 ml. Lihat Gambar 1.
Atur gelas kimia dalam beberapa kelompok, jumlah pada masing-masing kelompok bergantung pada jumlah *well* tempat gelas kimia pada bak evaporasi. Tandai tiap gelas kimia dalam tiap kelompok (termasuk gelas penakar/*tare*), dengan angka/huruf.
3. Bejana pendingin; bertutup rapat (seperti desikator tanpa *dessicant*) untuk mendinginkan gelas kimia sebelum penimbangan.
4. Bak evaporasi; berupa bak blok logam atau bak berisi cairan, dipanaskan dengan listrik dan diatur seperti pada Gambar 1.
Bak tersebut harus mempunyai *well* dan lubang jet untuk dua atau lebih gelas kimia. Bila menggunakan bak berisi cairan harus diisi dengan cairan yang sesuai hingga batas 25 mm dari puncak bak. Titik nyala cairan pengisi bak harus setidaknya lebih tinggi 30 °C daripada temperatur tertinggi pada bak. Temperatur hendaknya dijaga dengan menggunakan termostatik atau refluks cairan.
5. *Flowmeter*; mampu mengukur aliran udara hingga 1 000 ml/s untuk tiap lubang keluaran (outlet).
Sebagai alternatif, dapat digunakan *pressure gage* untuk mengukur aliran fluida hingga 1 000 ± 150 ml/detik untuk outlet.
6. *Sintered glass filtering funnel*; kapasitas 150 ml, keporosan kasar.
7. Sensor temperatur; termometer atau alat pengukur temperatur lainnya dengan rentang suhu - 5 sampai 400 °C.
8. Gelas ukur; berceret dan dapat mengukur hingga skala 50 ± 0,5 ml.
9. Tang dari baja tahan karat (SS).

c. Bahan-bahan

1. Udara; pasokan udara terfiltrasi dengan tekanan maksimum 35 kPa.
2. Pelarut getah (gum); campuran antara toluen dan aseton dengan perbandingan volume yang sama.
3. Heptana; kemurnian minimum 99,7%.



Gambar 1 - Peralatan untuk penentuan kadar getah dengan *jet evaporation*

d. Pemasangan peralatan *air-jet*

1. Pasang peralatan *air-jet* seperti pada Gambar 1. Lakukan tes dengan peralatan pada suhu ruang, sesuaikan aliran udara hingga didapatkan aliran 600 ± 90 ml/detik pada outlet. Cek outlet lainnya untuk mendapatkan aliran udara yang seragam.

CATATAN Pastikan tekanan balik pada flowmeter < 1 kPa. Lepaskan adaptor corong selama pengujian (sementara) agar outlet dapat dicek dan aliran udara dapat diset.

2. Panaskan bak evaporasi hingga mencapai suhu $160-165^{\circ}\text{C}$. Alirkan udara ke peralatan dengan laju alir yang telah ditetapkan (lihat b.5). Ukur temperatur pada tiap well dengan menempatkan ujung sensor temperatur di dasar gelas kimia. Jangan gunakan well dengan temperatur tercatat di luar rentang $150-160^{\circ}\text{C}$.

e. Prosedur analisis

1. Cuci gelas-gelas kimia, termasuk gelas penakar (*tare*), dengan pelarut getah (gum) hingga bebas dari gum. Bilas dengan seksama dengan air dan rendam dalam larutan deterjen laboratorium yang sedikit basa atau ber-pH netral.
 - Kriteria pencucian yang baik haruslah menyerupai hasil yang diperoleh dengan pencucian gelas kimia menggunakan larutan asam kromat (asam kromat segar, perendaman selama 6 jam, pembilasan dengan aquades, dan pengeringan). Hasil pencucian dapat dibandingkan melalui penampakan visual dan pengurangan massa selama pemanasan gelas pada kondisi uji.
 - Angkat gelas kimia dari larutan pembersih dengan tang SS, dan selalu tangani dengan menggunakan tang baja tahan karat ini. Cuci gelas kimia secara seksama

dengan air keran lalu dengan aquades, kemudian keringkan dalam oven selama minimum 1 jam pada suhu 150°C. Dinginkan gelas kimia selama min 2 jam dalam bejana pendingin (desikator).

2. Set kondisi operasi sesuai dengan bahan bakar yang digunakan (bensin, *motor gasoline*). Panaskan bak hingga temperatur 160-165°C. Alirkan udara ke peralatan dan sesuaikan laju alir total seperti yang tertera pada bagian d.1. Bila digunakan pemanas awal (*preheater*) eksternal, atur temperatur media penguap (udara) agar sesuai dengan temperatur *well* uji (150-160°C).
3. Timbang penakar (*tare*) dan gelas penakar hingga skala terdekat ke 0,1 mg. Catat massa yang tertera.
4. Bila terdapat padatan tersuspensi atau mengendap, aduk atau kocok isi wadah secara seksama dengan metode yang sesuai. Segera saring sejumlah contoh melalui *sintered glass filtering funnel* berporositas kasar pada tekanan atmosferik (lihat F.2). Perlakukan filtrat seperti yang dijelaskan pada bagian e.5-e.7.
 - Ukur $50 \pm 0,5$ ml contoh dalam silinder berskala (lihat A.8) dan pindahkan ke gelas penimbang (b.2). Gunakan satu gelas kimia untuk tiap spesimen yang akan diuji, isi semua gelas kecuali gelas penakar/penimbang.
 - Tempatkan semua gelas yang telah terisi dan gelas penakar dalam bak evaporasi, usahakan agar jeda waktu dari penempatan gelas pertama dan terakhir cukup pendek (minimum).
 - Ketika semua gelas telah diletakkan dalam bak, gunakan tang untuk mengganti dan menyetengahkan posisi masing-masing corong jet agar berada di atas permukaan cairan bak, dan mulai alirkan udara sesuai dengan laju yang ditentukan.

PERHATIAN Jaga agar cuplikan uji tidak memercik ketika udara mulai dialirkan. Atur suhu dan laju alir, biarkan cuplikan uji menguap selama $30 \pm 0,5$ menit.

5. Di akhir tahap pemanasan, lepaskan corong jet dengan tang dan pindahkan gelas kimia dari bak ke desikator. Letakkan desikator (*cooling vessel*) dekat timbangan selama min. 2 jam. Timbang gelas kimia seperti pada prosedur e.3. Catat massanya.
6. Pisahkan gelas yang mengandung residu dari bensin untuk prosedur akhir (e.6.b - e.6.g). Bersihkan sisa gelas lainnya untuk kemudian digunakan kembali.
 - a. Bukti kualitatif kontaminasi bensin dapat diperoleh dengan menimbang residu contoh yang terdapat untuk uji referensi. Uji ini penting dilakukan karena bensin dapat mengandung bahan-bahan aditif yang tidak dapat menguap. Bila kontaminasi ditemukan, pemeriksaan lanjut harus dilakukan.
 - b. Bila bensin mengandung getah tidak tercuci $< 0,5$ mg/100 ml (lihat e.6, bagian e, dan f.2), pencucian yang disebutkan pada bagian e ini tidak perlu dilakukan. Begitu pula pada langkah e.6.c - e.6.g berikut, karena angka gum (dicuci) pada spesimen tersebut akan selalu \leq angka gum tidak dicuci.
 - c. Bila nilai gum tidak dicuci $\geq 0,5$ mg/100 ml, tambahkan kira-kira 25 ml heptan ke dalam tiap gelas kimia yang mengandung residu dari bensin, aduk perlahan-lahan selama 30 detik. Diamkan campuran kira (10 ± 1) menit. Lakukan hal yang sama pada gelas penakar.
 - d. Dekantasi dan buang larutan heptan, jaga agar residu padatan tidak terbang.

- e. Ulangi ekstraksi dengan porsi kedua larutan heptan (± 25 ml) seperti pada e.6.c dan e.6.d. Ulangi kembali hingga ketiga kali bila hasil ekstrak masih berwarna.
- f. Tempatkan gelas-gelas kimia termasuk gelas penakar kembali ke dalam bak evaporasi yang dijaga pada suhu $160-165^{\circ}\text{C}$, dan biarkan gelas-gelas tersebut mengering selama $(5 \pm 0,5)$ menit tanpa mengganti corong jet.
- g. Pada akhir masa pengeringan, pindahkan gelas-gelas kimia dari bak dengan tang, letakkan dalam desikator, dan biarkan mendingin selama min. 2 jam. Timbang kembali gelas-gelas seperti pada e.3, dan catat beratnya.

f. Perhitungan

1. Hitung kadar gum/getah dicuci (*solvent washed gum*) yang terdapat dalam bensin sbb:

$$S = 2000(C - D + X - Z)$$
2. Hitung kadar gum/getah tidak dicuci (*unwashed gum*) yang terdapat dalam bensin, yaitu:

$$S = 2000(B - D + X - Y)$$

Dengan:

- S = kadar gum dicuci, mg/100 ml,
- U = kadar gum tidak dicuci, mg/100 ml,
- B = massa yang tercatat pada prosedur e.5 pada gelas contoh ditambah residu, g,
- C = massa yang tercatat pada prosedur e.6.g pada gelas contoh ditambah residu, g,
- D = massa yang tercatat pada prosedur e.3 pada gelas contoh kosong, g,
- X = massa yang tercatat pada prosedur e.3 pada gelas penakar, g,
- Y = massa yang tercatat pada prosedur e.5 pada gelas penakar, g,
- Z = massa yang tercatat pada prosedur e.6.g. pada gelas penakar, g.

g. Pelaporan

1. Jika nilai kadar gum $\geq 0,5$ mg/100 ml, nyatakan hasilnya dalam angka 0,5 mg/100 ml terdekat, sebagai kadar gum dicuci maupun gum tidak dicuci, atau keduanya. Bulatkan angka tersebut sesuai standar yang biasa berlaku. Untuk hasil $< 0,5$ mg/100 ml, laporkan sebagai " $< 0,5$ mg/100 ml". Jika getah tidak tercuci $< 0,5$ mg/100 ml, maka gum dicuci pun dapat dilaporkan " $< 0,5$ mg/100 ml" (lihat E.8).
2. Bila tahap filtrasi (E.4) telah dilakukan sebelum evaporasi, maka hasil penyaringan hendaknya mengikuti nilai numeriknya.

Bibliografi

- AOAC, *"Official Methods of Analysis of the AOAC"*, edisi ke-14, Association of Official Analytical Chemists, Washington DC, 1984, hal. 628 – 630.
- ASTM D 4806-04a, *Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel*.
- ASTM E-1084-86, *Standard Test Method for Water in Organic Liquids by Coulometric Karl Fischer Titration*.
- AWWA, *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, edisi ke-18, American Water Works Association, Washington DC, 1992, hal. 4-52 – 4-53.
- AWWA, *"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"*, edisi ke-18, American Water Works Association, Washington DC, 1992, hal. 3-9 – 3-15.
- European Commission (EC) Regulation No. 2870/2000 : *Community Reference Methods for the Analysis of Spirit Drinks*.
- IFQC, *"Setting a Fuel Quality Standard for Fuel Ethanol"*, Report presented to Australian Department of Environment and Heritage, International Fuel Quality Center, Texas, USA, June 2004.
- Mitchell, J, Jr., dan D.M. Smith, *"Aquametry"*, Interscience Publishers, Inc., New York, 1948.
- Penton, Z., "Gas-Chromatographic Determination of Ethanol in Blood with 0.53-mm Fused-Silica Open Tubular Column", *Clin. Chem* 33(11) 2094-2095 1987).
- Swain, J.C., "Absorptiometric determination of low concentrations of chlorides", *Chemistry and Industry* May 26, 1956, hal. 418 – 420.
- USP 27 : *The United States Pharmacopeia 2004. British Pharmacopeia 1988*.
- Wyman, C.E. (ed), *"Handbook on Bioethanol : Production and Utilization"*, Taylor & Francis, Washington DC, 1996, hal. 39 – 40.
- Zall, D.M., Fisher, D, dan Garner, M.Q., "Photometric determination of chlorides in water", *Anal. Chem.* 28(11) 1665 – 1668 (1956).